

JP 2000-294240

(507000)

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Empirical formula LiMn_xNi_1 - Lithium multiple oxide for lithium secondary battery positive active materials whose ratios I_{003}/I_{104} of the intensity I_{003} of the diffraction line of a field and the intensity I_{104} of the diffraction line of a field (104) according [are expressed with $x\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$), and] to powder X-ray diffractometry (003) are 1.6 or less [1.0 or more].

[Claim 2] Empirical formula LiMn_xNi_1 - Lithium secondary battery which has the positive electrode where it is expressed with $x\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$), and the ratios I_{003}/I_{104} of the intensity I_{003} of the diffraction line of a field and the intensity I_{104} of the diffraction line of a field (104) by powder X-ray diffractometry (003) contain or more 1.0 lithium multiple oxide it is [multiple oxide] 1.6 or less as a positive active material, and the negative electrode which contains the carbon material which can emit [an occlusion and] a lithium as a negative-electrode

[Claim 3] The aforementioned carbon material is a lithium secondary battery according to claim 2 which is the mixture of a graphite and corks.

[Claim 4] The aforementioned carbon material is a lithium secondary battery according to claim 2 which is the mixture of a graphite and a nongraphitizing carbon.

[Claim 5] The aforementioned carbon material is a lithium secondary battery according to claim 2 which is the graphite material which heat-treated the graphitizing carbon at 2000 degrees-C or more temperature of 2700 degrees C or less.

[Translation done.]

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-294240
(P2000-294240A)

(43)公開日 平成12年10月20日(2000.10.20)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	4 G 0 4 8
C 0 1 G 53/00		C 0 1 G 53/00	A 5 H 0 0 3
H 0 1 M 4/02		H 0 1 M 4/02	C 5 H 0 1 4
10/40		10/40	Z 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平11-101687	(71)出願人	000003609 株式会社豊田中央研究所 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1
(22)出願日	平成11年4月8日(1999.4.8)	(72)発明者	竹内 要二 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(72)発明者	右京 良雄 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番 地の1 株式会社豊田中央研究所内
		(74)代理人	100081776 弁理士 大川 宏

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 リチウム二次電池正極活物質用リチウム複合酸化物およびこれを用いたリチウム二次電池

(57)【要約】

【課題】 安価であり、サイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成できる正極活物質用リチウム複合酸化物を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池正極活物質用リチウム複合酸化物を、組成式 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$) で表され、粉末X線回折法による(003)面の回折線の強度 I_{003} と(104)面の回折線の強度 I_{104} との比 I_{003}/I_{104} が1.0以上1.6以下であるものとする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 組成式 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$) で表され、粉末X線回折法による(003)面の回折線の強度 I_{003} と(104)面の回折線の強度 I_{104} との比 I_{003}/I_{104} が1.0以上1.6以下であるリチウム二次電池正極活物質用リチウム複合酸化物。

【請求項2】 組成式 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$) で表され、粉末X線回折法による(003)面の回折線の強度 I_{003} と(104)面の回折線の強度 I_{104} との比 I_{003}/I_{104} が1.0以上1.6以下であるリチウム複合酸化物を正極活物質として含む正極と、

リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料を負極活物質として含む負極と、
を有するリチウム二次電池。

【請求項3】 前記炭素材料は、黒鉛とコークスとの混合物である請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項4】 前記炭素材料は、黒鉛と難黒鉛化性炭素との混合物である請求項2に記載のリチウム二次電池。

【請求項5】 前記炭素材料は、易黒鉛化性炭素を2000℃以上2700℃以下の温度で熱処理した黒鉛質材料である請求項2に記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、安価でサイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成することのできる正極活物質用リチウム複合酸化物、およびこのリチウム複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 パソコン、ビデオカメラ、携帯電話等の小型化に伴い、情報関連機器、通信機器の分野では、これらの機器に用いる電源として、高エネルギー密度であるという理由から、リチウム二次電池が実用化され広く普及するに至っている。また一方で、自動車の分野においても、環境問題、資源問題から電気自動車の開発が急がれており、この電気自動車用の電源としても、リチウム二次電池が検討されている。

【0003】 リチウム二次電池の正極活物質となるリチウム複合酸化物は、4V級の作動電圧が得られるものとして、層状岩塩構造 LiCoO_2 、層状岩塩構造 LiNiO_2 、スピネル構造 LiMn_2O_4 がよく知られている。これらの中でも、合成の容易である、最も高い作動電圧が得られる等の理由から、現在では、 LiCoO_2 を正極活物質に用いる二次電池が主流を占めている。

【0004】 ところが、 LiCoO_2 を構成する元素であるコバルトは、資源量として少なく極めて高価な元素であることから、リチウム二次電池のコストを押し上げる大きな要因となっている。したがって、例えばリチウ

ム二次電池を電気自動車用の電源として用いるような場合、大きな容量を必要とすることから、大量の正極活物質を用いなければならず、高価な LiCoO_2 を正極活物質に用いたリチウム二次電池は実用化が非常に困難であると考えられる。

【0005】 この LiCoO_2 に代わって期待されるのが、層状岩塩構造 LiNiO_2 である。コバルトと比較して安価なニッケルを構成元素とすることから、コスト面で優れ、また、理論放電容量においては LiCoO_2 と大差ないが実効容量（電池を構成した場合に実際取り出すことのできる容量）において優れるという利点から、大きな容量の電池を構成できるものとして期待されている。

【0006】 ところが、この LiNiO_2 は、実効容量が大きいことにより充放電に伴い多くのリチウムを吸蔵・放出するため、自身が大きな膨張・収縮を繰り返すことで結晶構造が崩壊しやすいという欠点がある。したがって、電池を構成した場合に、繰り返される充放電によって電池の放電容量が減少するという、いわゆるサイクル劣化が問題となる。特に、電池反応が活性化する高温下では一層劣化が進むことから、例えば屋外放置される可能性のある電気自動車用電源等の用途の場合、高温下でのサイクル劣化の少ないことも二次電池に求められる重要な特性の一つとなる。

【0007】 そこで、リチウム二次電池のサイクル特性を良好なものとするために、Niサイトの一部を他元素で置換する試みがなされている。例えば、Niよりも酸化されにくいCoでNiサイトの一部を置換した、組成式 $\text{LiCo}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ と表されるリチウム複合酸化物を正極活物質に用いる試みである。 LiCoO_2 は LiNiO_2 と連続的に固溶体を形成することができ、満充電時にも構造中に残存する LiCoO_2 により結晶構造の安定化を図ることができることから、一定の成果が認められている（特開昭63-299056号公報等）。ところが、置換元素にCoを用いることから、リチウム二次電池の低コスト化という点では、満足することができないものとなっていた。

【0008】 一方、Coではなく、安価なMnでNiサイトを置換する提案もなされている（特開平5-299092号公報等）。ところが、これまでに報告されているNiサイトの一部をMnで置換した組成式 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ で表されるリチウム複合酸化物は、正極活物質として用いた場合であっても満足なサイクル特性を得られていないのが現状であった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】 一般に、組成式 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ で表されるリチウム複合酸化物は、六方晶系に属する規則配列層状岩塩構造（F3m）のもの他に、立方岩塩構造（Fm3m）のものがあ

岩塩構造のものが混在したものとなっている。本発明者は、鋭意研究の末、層状岩塩構造のリチウム複合酸化物中に含まれる立方岩塩構造リチウム複合酸化物の比率が、組成式 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ で表されるリチウム複合酸化物を正極活物質に用いる際に、リチウム二次電池のサイクル特性に大きく影響することを見出した。

【0010】本発明は、この知見に基づくものであり、層状岩塩構造中の立方岩塩構造を有する部分の比率を適切なものとするにより、安価であり、サイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成できる正極活物質用リチウム複合酸化物を提供することを目的としている。また、リチウム二次電池は、負極活物質に炭素材料を用い、充放電に伴って両極へのリチウムイオンの吸蔵・放出を繰り返すロッピングチェア型の二次電池、いわゆるリチウムイオン二次電池が最も多く用いられている。正極活物質に起因するサイクル特性の劣化は、正極活物質から放出されるリチウム量にも大きく影響される。そこでさらに本発明は、上記本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質としたリチウム二次電池において、負極活物質として組み合わせる炭素材料を適切なものとするにより、正極から放出されるリチウム量を制限し、よりサイクル特性の良好なリチウム二次電池を提供することをも目的としている。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウム複合酸化物は、組成式 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$) で表され、粉末X線回折法による(003)面の回折線の強度 I_{003} と(104)面の回折線の強度 I_{104} との比 I_{003}/I_{104} が1.0以上1.6以下であることを特徴とする。

【0012】粉末X線回折分析によれば、(003)面の回折ピークは規則配列層状岩塩構造の固有のものであるのに対して、(104)面の回折ピークは、層状岩塩構造と立方岩塩構造の両者の回折によって得られる。したがって、(003)面の回折線の強度 I_{003} と(104)面の回折線の強度 I_{104} との比 I_{003}/I_{104} を測定すれば、立方岩塩構造の含有割合を推定することができる。つまり、 I_{003}/I_{104} の値が大きくなれば層状岩塩構造の単一相に近づき、小さくなれば立方岩塩構造の存在割合が大きくなる。本発明のリチウム複合酸化物では、この回折線の強度比 I_{104} との比 I_{003}/I_{104} が1.0以上1.6以下とすることで、層状岩塩構造中の立方岩塩構造の比率を規定している。

【0013】立方岩塩構造のものが層状岩塩構造中に存在することによる作用については明らかでないが、正極の低電位領域のLiを使用しないことに由来するものと考えられる。したがって、立方岩塩構造のものが適切な比率で含有している本発明のリチウム複合酸化物は、サイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成することのできる正極活物質となる。

【0014】本発明のリチウム複合酸化物は、 LiNiO_2 をベースとし、かつ高価なCoを構成元素として含まないことで、容量が大きくかつ安価なリチウム二次電池を構成できる正極活物質となり、また上記立方岩塩構造の適切な割合の存在により、サイクル特性、特に高温使用環境下におけるサイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成できる正極活物質となる。

【0015】また、本発明のリチウム二次電池は、上記本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質する正極と、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料を負極活物質として含む負極とを有することを特徴とする。ロッピングチェア型のいわゆるリチウムイオン二次電池とすることで、本発明のリチウム二次電池は、安価でありかつサイクル特性の良好なことに加え、デンドライトの負極表面への析出が抑制された安全性に優れたリチウム二次電池となる。

【0016】さらに、このリチウム二次電池において、負極活物質となる炭素材料に、黒鉛と黒鉛化の進んでいない炭素質材料との混合物を用いる、あるいは、黒鉛化度の低い(結晶性の低い)黒鉛質材料を用いる態様のもので行うことができる。黒鉛と黒鉛化の進んでいない炭素質材料との混合物とは、具体的には、黒鉛とコークスとの混合物であり、また、黒鉛と難黒鉛化性炭素との混合物である。黒鉛化度の低い黒鉛質材料とは、具体的には、易黒鉛化性炭素を2000℃以上2700℃以下の温度で熱処理した黒鉛質材料である。

【0017】一般に、黒鉛は、炭素材料の中では、真密度が高く、容量の大きい負極活物質となる。また、黒鉛は導電性に優れ、黒鉛を負極活物質に用いたリチウムイオン二次電池は、レート特性、パワー特性が良好であって、例えば電気自動車用電源等のように急速充放電を必要とする用途の電池として好適なものになる。また、正極活物質として用いようとする LiNiO_2 は、放電曲線の傾斜が小さく、平均電圧も LiCoO_2 と比較して約0.1V低い。このことから、よりフラットな充放電特性もちかつ卑な電位をもつ高結晶性の黒鉛が有利となる。さらにまた、黒鉛は炭素六角網が積層した結晶構造をもち、リチウムはこの六角網間のステージに吸蔵され、負極電位も比較的卑であることから、可逆的に吸蔵・放出可能なリチウム量は多く、放電容量が大きい活物質となる。したがって、放電容量の大きく、レート特性、パワー特性に優れたリチウム二次電池を作製しようとする場合は、負極活物質に黒鉛を用いることが望ましい。

【0018】ところが、負極容量が大きいことは、正極から放出されるリチウム量も大きくなり、正極活物質であるリチウム複合酸化物からの放出量が大きくなると、リチウム複合酸化物の結晶構造が崩壊し、リチウム二次電池の放電容量が低下する一因となる。これを防止するために、負極活物質自体を小さくすることも考えられ

るが、リチウム二次電池が過充電の状態に陥った場合に、負極表面へのデンドライトの析出という問題が発生し、安全上好ましくない。

【0019】これに対し、黒鉛化の進行していない炭素材料あるいは黒鉛化度の低い黒鉛質材料は、リチウムを吸蔵するための明確なステージを持たないあるいは少なく、負極電位も比較的貴であることから、可逆的に吸蔵・放出できるリチウム量は黒鉛に比較して小さい。したがって、正極活物質であるリチウム複合酸化物からの過度のリチウムの放出を制限することができる。また、黒鉛化が進行していない炭素材料あるいは黒鉛化度の低い黒鉛質材料は、リチウム吸蔵のための明確なステージを持たないことで、可逆的ではないが潜在的に吸蔵可能なリチウム量は大きく、一旦過充電に陥った場合でも、リチウムが活物質内に吸蔵され負極表面にデンドライトとして析出することがない。

【0020】このような作用により、負極活物質となる炭素材料に、黒鉛と黒鉛化の進んでいない炭素質材料との混合物を用いる、あるいは、黒鉛化度の低い（結晶性の低い）黒鉛質材料を用いる態様の本発明のリチウム二次電池は、正極活物質であるリチウム複合酸化物の結晶構造の崩壊が抑制されて、よりサイクル特性の良好な二次電池となり、かつ、過充電時の安全性をも確保することのできるリチウム二次電池となる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のリチウム複合酸化物の実施形態について説明し、さらに、このリチウム複合酸化物を正極活物質に用いた本発明のリチウム二次電池の実施形態について説明する。

〈リチウム複合酸化物〉本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウム複合酸化物は、上述したように、組成式 $\text{LiMn}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_2$ ($0.05 \leq x \leq 0.3$) で表され、粉末X線回折法による(003)面の回折線の強度 I_{003} と(104)面の回折線の強度 I_{104} との比 I_{003}/I_{104} が1.0以上1.6以下のものである。Niサイトの一部を置換する元素をMnとしたのは、Mnが比較的安価な元素であることおよびイオン半径がNiに近く置換しやすいことからである。また、置換割合つまり組成式中のxの値を $0.05 \leq x \leq 0.3$ としたのは、 $x < 0.05$ の場合は、置換量が少なくサイクル特性が不十分となるからであり、また、 $x > 0.3$ の場合は、 LiNiO_2 格子中へのMnの置換がLiサイトに入りすぎ、容量が低下するからである。

【0022】本リチウム複合酸化物は、例えば、以下のようにして製造できる。まず、出発原料として、水酸化リチウム一水和物 ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) と、三酸化マンガン (Mn_2O_3) と、水酸化ニッケル (Ni(OH)_2) とを準備する。そしてこれらを所定の割合で混合する。Mn源となる Mn_2O_3 と、Ni源となる Ni(OH)_2 との混合割合は、得ようとするリチウム複合酸

物の組成比に応じた割合とするのがよく、また、Li源となる $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ は、後の焼成工程におけるリチウム欠損を考慮し、得ようとするリチウム複合酸化物の組成比よりも過剰に混合させるのがよい。より具体的には、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}$ がモル比で $101 \sim 120:x:(1-x)$ となるように、上記出発原料を混合させる

のが望ましい。なお、混合は、得ようとするリチウム複合酸化物が全体にわたって均一な組成となるように、ボールミル、自動乳鉢等を用いて、充分に行うのが望ましい。

【0023】次に、この混合物を焼成する。焼成条件は、酸素雰囲気中において、 750°C 以上 950°C 以下の温度で、8時間以上行うのが望ましい。焼成温度が 750°C 未満の場合は、層状構造の発達度が低く、格子歪みが大きくなり、 950°C を超える場合は、格子中の酸素が抜けて酸素空孔ができたり、Liが揮発してLi不足となるからである。また、焼成時間が8時間未満の場合は、層状構造の発達が不十分となるからである。このようにして焼成したリチウム複合酸化物は、ボールミル等を使用して粉碎し、粉末状のものとして、正極活物質に用いる。

【0024】〈リチウム二次電池〉リチウム二次電池は、正極と、負極と、正極と負極との間に挟装されるセパレータと、非水電解液を主要構成要素として構成される。本発明のリチウム二次電池も、この一般的な構成に従えばよい。以下にそれぞれの構成要素ごとに詳しく説明する。

【0025】正極は、粉末状の上記本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質とし、これに導電材および結着剤を混合し、必要に応じ適当な溶剤を加えて、ペースト状の正極合材としたものを、アルミニウム等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、その後プレスによって正極合材の密度を高めることによって形成する。本発明のリチウム複合酸化物は、組成、上記回折線ピークの強度比により種々のものが製造可能である。本リチウム二次電池では、これらのリチウム複合酸化物のうち1種のもののみを正極活物質に用いることもでき、また2種以上のものを混合したものを正極活物質とすることができる。さらに、本発明のリチウム複合酸化物と、例えば LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 等の既に公知の複合酸化物とを混合したものを、正極活物質として用いることもできる。

【0026】導電材は、リチウム複合酸化物がそれ自身の電気比抵抗が大きいことから、正極の電気伝導性を確保するためのものであり、カーボンブラック、アセチレンブラック、黒鉛等の炭素質粉状体のうち1種のことをまたは2種以上のものを混合して用いることができる。結着剤は、活物質粒子を繋ぎ止める役割を果たすもので、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、フッ素ゴム等の含フッ素樹脂、ポリプロピレン、

ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができる。正極合材の混合割合は、正極活物質70～90重量部、導電材1～10重量部、結着剤3～20重量部の範囲とするのがよい。また、これら活物質、導電材、結着剤を分散させる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。

【0027】負極には、金属リチウム、リチウム化合物、リチウム合金等を使用できるが、充放電の繰返しに伴うデンドライトの析出という問題があるため、これらに代え、リチウムを吸蔵・放出可能な炭素材料を負極活物質として用いるのが望ましい。用いることのできる炭素材料には、天然黒鉛、球状あるいは繊維状の人造黒鉛、難黒鉛化性炭素、フェノール樹脂等の有機化合物焼成体、コークス等の粉状体を挙げることができる。負極活物質となる炭素材料にはそれぞれの利点があり、作製しようとするリチウム二次電池の特性に応じて選択すればよい。

【0028】これらのもののうち、天然および人造の黒鉛は、真密度が高くまた導電性に優れるため、容量が大きく（エネルギー密度の高い）、パワー特性の良好なリチウム二次電池を構成できるという利点がある。この利点を活かしたリチウム二次電池を作製する場合、用いる黒鉛は、結晶性の高いことが望ましく、(002)面の面間隔 d_{002} が3.4 Å以下であり、c軸方向の結晶子厚み L_c が1000 Å以上のものを用いるのがよい。なお、人造黒鉛は、例えば、易黒鉛化性炭素を2800℃以上の高温で熱処理して製造することができる。この場合の原料となる易黒鉛化性炭素には、コークス、ピッチ類を400℃前後で加熱する過程で得られる光学異方性の小球体（メソカーボンマイクロビーズ：MCMB）等を挙げることができる。

【0029】本発明のリチウム二次電池では、上述したように、過充電時の安全性を確保しつつサイクル特性をより良好なものとする目的で、負極活物質に黒鉛と黒鉛化の進んでいない炭素質材料との混合物を用いる態様のものとすることができる。黒鉛化の進んでいない炭素質材料には、比較的低温度で熱処理された易黒鉛化性炭素、または、難黒鉛化性炭素を用いることができる。これらは1種のものを混合してもよく、また2種以上のものを混合するものであってもよい。

【0030】用いることのできる易黒鉛化性炭素は、一般に石油や石炭から得られるタールピッチを原料としたもので、コークス、MCMB、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維等が挙げられる。これらの中でも、コークスは低コストであり比較的容量も大きいという利点があり、この点を考慮すれば、黒鉛にコークスを混合した混合物を負極活物質として用いるのが望ましい。黒鉛化が進んでいないということから、コークスを混合させる場合、そのコークスは、(002)面の面間隔 d_{002} が3.4 Å以上であり、c軸方向の結晶

子厚み L_c が30 Å以下のものを用いるのがよい。

【0031】また、難黒鉛化性炭素とは、いわゆるハードカーボンと呼ばれるもので、ガラス状炭素に代表される非晶質に近い構造をもつ炭素材料である。一般的に熱硬化性樹脂を炭素化して得られる材料であり、熱処理温度を高くしても黒鉛構造が発達しない材料である。難黒鉛化性炭素には安全性が高く低コストであるという利点があり、この点を考慮すれば、黒鉛に難黒鉛化性炭素を混合した混合物を負極活物質として用いるのが望ましい。具体的には、例えば、フェノール樹脂焼成体、ポリアクリロニトリル系炭素繊維、擬等方性炭素、フルフリルアルコール樹脂焼成体等を用いることができる。より望ましくは、(002)面の面間隔 d_{002} が3.6 Å以上であり、c軸方向の結晶子厚み L_c が100 Å以下のものを用いるのがよい。

【0032】これら、黒鉛と黒鉛化の進んでいない炭素質材料との混合物を負極活物質に用いる場合、両者の混合比が電池の特性を作用する。サイクル特性と放電容量とのバランスのとれた実用的なリチウム二次電池とするためには、（黒鉛）：（黒鉛化の進んでいない炭素質材料）が、重量比において、10：90～90：10の範囲のものとするのが望ましい。

【0033】また、本発明のリチウム二次電池では、過充電時の安全性を確保しつつサイクル特性をより良好なものとするという同じ目的で、負極活物質に黒鉛化度の低い（結晶性の低い）黒鉛質材料を用いる態様のものとすることもできる。具体的には、易黒鉛化性炭素を2000℃以上2700℃以下の温度で熱処理した黒鉛質材料を用いる。原料となる易黒鉛化炭素には、コークス、MCMB、メソフェーズピッチ系炭素繊維、熱分解気相成長炭素繊維等が挙げられる。この黒鉛質材料には、(002)面の面間隔 d_{002} が3.4 Å以上3.7 Å以下であり、c軸方向の結晶子厚み L_c が100 Å以上1000 Å以下のものを用いるのが望ましい。上記黒鉛と黒鉛化の進んでいない炭素質材料との混合物を用いる場合と異なり、黒鉛化度の低い黒鉛質材料を単独で負極活物質に用いる態様のものは、黒鉛を混合しているものより低コストで、サイクル寿命が長いという利点がある。

【0034】負極活物質に炭素材料を用いる場合、負極は、この炭素材料の粉状体に結着剤を混合し、必要に応じて適当な溶剤を加えて、ペースト状の負極合材としたものを、正極同様、銅等の金属箔製の集電体表面に塗布、乾燥し、その後プレスによって負極合材の密度を高めることによって形成する。結着剤としては、正極同様、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素樹脂等を、溶剤としてはN-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤を用いることができる。なお負極合材の混合割合は、負極活物質95～70重量部、結着剤5～30重量部の範囲とするのがよい。

【0035】正極と負極の間に挟装されるセパレータ

は、正極と負極とを分離し電解液を保持するものであり、ポリエチレン、ポリプロピレン等の薄い微多孔膜を用いることができる。また非水電解液は、有機溶媒に電解質であるリチウム塩を溶解させたもので、有機溶媒としては、非プロトン性有機溶媒、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、γ-ブチロラクトン、アセトニトリル、1, 2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン等の1種またはこれらの2種以上の混合液を用いることができる。また、溶解させる電解質としては、 LiI 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム塩を用いることができる。

【0036】以上のもので構成されるリチウム二次電池であるが、その形状は円筒型、積層型、コイン型等、種々のものとすることができる。いずれの形状を採る場合であっても、正極および負極にセパレータを挟装させ電極体とし、正極集電体および負極集電体から外部に通ずる正極端子および負極端子までの間を集電用リード等を用いて接続し、この電極体を非水電解液とともに電池ケースに密閉して電池が完成させられる。

【0037】

【実施例】上記実施形態に基づき、本発明のリチウム複合酸化物を製造し、さらにこのリチウム複合酸化物を正極活物質に用いた本発明のリチウム二次電池を、実施例として作製した。次いで、本発明のリチウム複合酸化物と異なるリチウム複合酸化物を製造し、このリチウム複合酸化物を正極活物質に用いたリチウム二次電池を、比較例として作製した。そして、実施例、比較例のリチウム二次電池に対して充放電サイクル試験を行い、各電池の特性を比較することで、本発明のリチウム複合酸化物の正極活物質としての特性を評価した。以下に、これらについて説明する。

【0038】〈実施例1のリチウム二次電池〉本実施例の二次電池の正極活物質に用いたリチウム複合酸化物は、以下の方法で製造した。まず、 $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ と、 Mn_2O_3 と、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ とを、それぞれ、15.4重量部、28.4重量部、300.4重量部秤量し、真空混練機を用いて充分混合し、混合原料とした。ちなみに混合原料中の Li 、 Mn 、 Ni のモル比は、 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}=102:10:90$ である。次いで、この混合原料を、アルミナ坩堝に充てんし、酸素気流中において、850℃の温度下、12時間焼成した。焼成後、粉碎し、組成式 $\text{LiMn}_{0.1}\text{Ni}_{0.9}\text{O}_2$ で表される粉末状のリチウム複合酸化物を得た。得られたリチウム複合酸化物は、X線回折分析の結果、(003)面の回折線の強度 I_{003} と(104)面の回折線の強度 I_{104} との比 I_{003}/I_{104} が1.4であった。

【0039】上記リチウム複合酸化物を正極活物質と

し、このリチウム複合酸化物の85重量部に、導電材としてアセチレンブラックを10重量部と、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を5重量部とを混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)を適宜加えて混練して、ペースト状の正極合材を得た。この正極合材を、アルミニウム箔製の集電体表面に一定厚で塗布し、乾燥し、その後圧縮して密度を高めることにより、シート状の正極を作製した。

【0040】本実施例の二次電池の負極活物質には、人造黒鉛を用いた。この人造黒鉛は、メソカーボンマイクロビーズ(MCMB)を2800℃の温度で熱処理して黒鉛化させた黒鉛化MCMBである。ちなみにこの黒鉛化MCMBは、(002)面の面間隔 d_{002} が3.4Åであり、c軸方向の結晶子厚み L_c が1000Åであった。この黒鉛化MCMBの90重量部に、結着剤としてPVDFを10重量部混合し、NMPを適宜加えて混練して、ペースト状の負極合材を得た。この負極合材を、正極同様、銅箔製の集電体の表面に一定厚で塗布し、乾燥し、その後圧縮して密度を高めることにより、シート状の負極を作製した。

【0041】上記正極と負極とを、その間にポリエチレン製のセパレータを挟装させて、捲回し、ロール状の電極体とした。このロール状の電極体を円筒形の電池缶内に挿設し、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを体積比で1:1に混合した混合溶媒に LiPF_6 を1Mの濃度で溶解させた非水電解液を注入して含浸させ、最後に蓋を被せて密閉することにより、18650型のリチウム二次電池を完成させた。完成したこの二次電池を、実施例1のリチウム二次電池とした。

【0042】〈実施例2のリチウム二次電池〉上記実施例1の場合のリチウム複合酸化物の製造において、焼成温度を900℃とする焼成条件で焼成したリチウム複合酸化物を、正極活物質としたリチウム二次電池である。本実施例におけるリチウム複合酸化物は、回折線の強度比 I_{003}/I_{104} が、1.6であった。本実施例のリチウム二次電池では、正極活物質を除くその他の構成については、実施例1のものと同様のものとした。

【0043】〈実施例3のリチウム二次電池〉上記実施例1の場合のリチウム複合酸化物の製造において、焼成温度を800℃とする焼成条件で焼成したリチウム複合酸化物を、正極活物質としたリチウム二次電池である。本実施例におけるリチウム複合酸化物は、回折線の強度比 I_{003}/I_{104} が、1.0であった。本実施例のリチウム二次電池では、正極活物質を除くその他の構成については、実施例1のものと同様のものとした。

【0044】〈実施例4のリチウム二次電池〉上記実施例1の場合のリチウム複合酸化物の製造において、混合原料中の Mn と Ni とのモル比を、 $\text{Mn}:\text{Ni}=5:95$ とし、焼成温度を850℃とする焼成条件で焼成したリチウム複合酸化物を正極活物質としたリチウム二次電

池である。本実施例におけるリチウム複合酸化物は、組成式 $\text{LiMn}_{0.05}\text{Ni}_{0.95}\text{O}_2$ で表され、回折線の強度比 I_{003}/I_{104} が、1.5 であった。本実施例のリチウム二次電池では、正極活物質を除くその他の構成については、実施例1のものと同様のものとした。

【0045】〈実施例5のリチウム二次電池〉上記実施例1の場合のリチウム複合酸化物の製造において、混合原料中のMnとNiとのモル比を、 $\text{Mn}:\text{Ni}=20:80$ とし、焼成温度を 850°C とする焼成条件で焼成したリチウム複合酸化物を、正極活物質としたリチウム二次電池である。本実施例におけるリチウム複合酸化物は、組成式 $\text{LiMn}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$ で表され、回折線の強度比 I_{003}/I_{104} が、1.2 であった。本実施例のリチウム二次電池では、正極活物質を除くその他の構成については、実施例1のものと同様のものとした。

【0046】〈実施例6のリチウム二次電池〉上記実施例1の場合のリチウム複合酸化物の製造において、混合原料中のMnとNiとのモル比を、 $\text{Mn}:\text{Ni}=30:70$ とし、焼成温度を 850°C とする焼成条件で焼成したリチウム複合酸化物を、正極活物質としたリチウム二次電池である。本実施例におけるリチウム複合酸化物は、組成式 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ で表され、回折線の強度比 I_{003}/I_{104} が、1.1 であった。本実施例のリチウム二次電池では、正極活物質を除くその他の構成については、実施例1のものと同様のものとした。

【0047】〈実施例7のリチウム二次電池〉上記実施例1の場合のリチウム二次電池の作製において、黒鉛化MCMBに代え、負極活物質にこの黒鉛化MCMBとコークスとの混合物を用いて作製した二次電池である。黒鉛化MCMBとコークスとの混合割合は $70:30$ とした。ちなみに、用いたコークスは、(002)面の面間隔 d_{002} が 3.5\AA であり、c軸方向の結晶子厚み L_c が 30\AA であった。本実施例のリチウム二次電池では、負極活物質を除くその他の構成については、実施例1のものと同様のものとした。

【0048】〈実施例8のリチウム二次電池〉上記実施例1の場合のリチウム二次電池の作製において、黒鉛化MCMBに代え、負極活物質にこの黒鉛化MCMBと難黒鉛化性炭素との混合物を用いて作製した二次電池である。黒鉛化MCMBと難黒鉛化性炭素との混合割合は $70:30$ とした。なお、用いた難黒鉛化性炭素は、フェノール樹脂を 1300°C で焼成して製造したものである。ちなみに、この難黒鉛化性炭素は、 d_{002} が 3.7\AA であり、 L_c が 10\AA であった。本実施例のリチウム二次電池では、負極活物質を除くその他の構成については、実施例1のものと同様のものとした。

【0049】〈実施例9のリチウム二次電池〉上記実施例1の場合のリチウム二次電池の作製において、黒鉛化MCMBに代え、負極活物質に黒鉛化度の低い(結晶性の低い)黒鉛質材料を用いて作製した二次電池である。

用いた黒鉛質材料は、MCMBを 2500°C の温度下で熱処理して製造したものである。ちなみに、この黒鉛質材料は、 d_{002} が 3.42\AA であり、 L_c が 180\AA であった。本実施例のリチウム二次電池では、負極活物質を除くその他の構成については、実施例1のものと同様のものとした。

【0050】〈比較例1のリチウム二次電池〉本リチウム複合酸化物は、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ と Mn_2O_3 と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ とを、LiとMnとNiとがモル比で $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}=105:40:60$ となるような割合で混合し、酸素雰囲気下、 850°C で12時間焼成して製造した。製造したリチウム複合酸化物は、組成式 $\text{LiMn}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_2$ で表され、回折線の強度比 I_{003}/I_{104} は0.8であった。本比較例のリチウム二次電池では、正極活物質を除くその他の構成については、実施例1のものと同様のものとした。

【0051】〈比較例2のリチウム二次電池〉上記実施例1の場合のリチウム複合酸化物の製造において、焼成温度を 700°C とする焼成条件で焼成したリチウム複合酸化物を、正極活物質としたリチウム二次電池である。本比較例におけるリチウム複合酸化物は、回折線の強度比 I_{003}/I_{104} が、0.9 であった。本比較例のリチウム二次電池では、正極活物質を除くその他の構成については、実施例1のものと同様のものとした。

【0052】〈比較例3のリチウム二次電池〉正極活物質にNiサイトをMnで置換していない組成式 LiNiO_2 で表されるリチウム複合酸化物を用いたリチウム二次電池である。本リチウム複合酸化物は、 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Ni}(\text{OH})_2$ とを、Li、Niのモル比が $\text{Li}:\text{Ni}=102:100$ となるように混合し、この混合原料を、アルミナ坩堝に充てんし、酸素気流中において、 850°C の温度下、12時間焼成することにより製造した。本リチウム複合酸化物は、回折線の強度比 I_{003}/I_{104} が1.8であった。本比較例のリチウム二次電池では、正極活物質を除くその他の構成については、実施例1のものと同様のものとした。

【0053】〈比較例4のリチウム二次電池〉正極活物質にNiサイトの一部をCoで置換した組成式 $\text{LiCo}_{0.15}\text{Ni}_{0.85}\text{O}_2$ で表されるリチウム複合酸化物を用いたリチウム二次電池である。本リチウム複合酸化物は、実施例1の場合の製造方法において、 Mn_2O_3 の代わりに Co_3O_4 を用い、LiとCoとNiとがモル比で $\text{Li}:\text{Co}:\text{Ni}=102:15:85$ となるように混合した混合原料を、 800°C の温度下、12時間焼成することにより製造した。本リチウム複合酸化物は、回折線の強度比 I_{003}/I_{104} が1.7であった。本比較例のリチウム二次電池では、正極活物質を除くその他の構成については、実施例1のものと同様のものとした。

【0054】〈実施例、比較例のリチウム二次電池の特性評価〉上記実施例、比較例のそれぞれの二次電池に対

して、充放電サイクル試験を行った。充放電サイクル試験の条件は、実使用温度範囲の上限温度と目される60℃の環境温度の下、2 mA/cm²の電流密度で、電池電圧4.1 Vまで充電した後3.0 Vまで放電を行うのを1サイクルとし、これを500サイクル以上行うものとした。下記表1に、各二次電池の、正極活物質単位重量あたりの初期放電容量（1サイクル目の放電容量）、

100サイクル後の容量維持率（100サイクル目の放電容量／初期放電容量×100%）、500サイクル後の容量維持率（500サイクル目の放電容量／初期放電容量×100%）を示す。

【0055】

【表1】

	正極活物質		負極活物質	初期放電容量 (mAh/g)	100サイクル 後の容量維持率 (%)	500サイクル 後の容量維持率 (%)
	組成式	回折線強度比 I_{003}/I_{104}				
実施例1	LiMn _{0.1} Ni _{0.9} O ₂	1.4	黒鉛化MCMB	117	105	72
実施例2	LiMn _{0.1} Ni _{0.9} O ₂	1.6	黒鉛化MCMB	130	104	70
実施例3	LiMn _{0.1} Ni _{0.9} O ₂	1.0	黒鉛化MCMB	110	105	70
実施例4	LiMn _{0.05} Ni _{0.95} O ₂	1.5	黒鉛化MCMB	145	100	64
実施例5	LiMn _{0.2} Ni _{0.8} O ₂	1.2	黒鉛化MCMB	109	107	73
実施例6	LiMn _{0.3} Ni _{0.7} O ₂	1.1	黒鉛化MCMB	98	100	71
実施例7	LiMn _{0.1} Ni _{0.9} O ₂	1.4	+コークス	95	98	82
実施例8	LiMn _{0.1} Ni _{0.9} O ₂	1.4	+難黒鉛化性炭素	92	99	81
実施例9	LiMn _{0.1} Ni _{0.9} O ₂	1.4	黒鉛質炭素材料	105	100	78
比較例1	LiMn _{0.4} Ni _{0.6} O ₂	0.8	黒鉛化MCMB	78	70	60
比較例2	LiMn _{0.1} Ni _{0.9} O ₂	0.9	黒鉛化MCMB	8	15	10
比較例3	LiNiO ₂	1.8	黒鉛化MCMB	165	10	2
比較例4	LiCo _{0.15} Ni _{0.85} O ₂	1.7	黒鉛化MCMB	155	104	60

【0056】上記表1から判るように、組成式LiMn_xNi_{1-x}O₂（0.05 ≤ x ≤ 0.3）で表され、回折線の強度比I₀₀₃/I₁₀₄が1.0以上1.6以下となる本発明のリチウム複合酸化物を正極活物質に用いた実施例1～9のリチウム二次電池は、本発明のリチウム複合酸化物を用いていない比較例1～3のリチウム二次電池より、容量維持率において高い値を示し、サイクル特性の良好な二次電池であることが確認できる。また、Coで置換したリチウム複合酸化物を正極活物質に用いた比較例4のリチウム二次電池と比較しても、100サイクル後の容量維持率において同等の性能を有し、500サイクル後の容量維持率においてはこれを優るものであることが確認できる。したがって、本発明のリチウム複合酸化物は、安価であってかつサイクル特性の良好なリチウム二次電池を構成できる正極活物質となり得るものであることが確認できる。

【0057】また、回折線の強度比I₀₀₃/I₁₀₄が異なる実施例1～3の二次電池を比較すれば、強度比が1.0以上1.6以下の範囲内のもは、サイクル特性において同等の性能を有することが判る。さらにまた、NiサイトのMnでの置換割合（組成式中のxの値）の異なる実施例1、実施例4～6を比較すれば、置換割合が大きくなるにつれて初期放電容量が減少する。これは、Mnが酸化還元に参加していないためであると考えられる。ところが、これとは逆に、容量維持率が高くなる傾向にあるといえる。したがって、Mnでの置換割合は、電池の容量とサイクル特性の兼ね合いを考慮し、電池の目的に応じた値を決定すればよいことが判る。

【0058】さらに、負極活物質に黒鉛を用いた実施例

1の二次電池と、黒鉛と黒鉛化の進んでいない炭素質材料との混合物を用いた実施例7、実施例8の二次電池、あるいは、黒鉛化度の低い黒鉛質材料を用いた実施例9の二次電池とを比較すれば、実施例7～9の二次電池は、初期放電容量は小さいものの、500サイクル後の容量維持率において優れ、長期使用される場合のサイクル特性に特に優れていることが確認できる。

【0059】

【発明の効果】本発明のリチウム二次電池正極活物質用リチウム複合酸化物は、組成式LiMn_xNi_{1-x}O₂（0.05 ≤ x ≤ 0.3）で表され、粉末X線回折法による（003）面の回折線の強度I₀₀₃と（104）面の回折線の強度I₁₀₄との比I₀₀₃/I₁₀₄が1.0以上1.6以下となるものである。このようなリチウム複合酸化物を正極活物質として用いたリチウム二次電池は、安価であって、かつ、サイクル特性、特に高温使用環境下におけるサイクル特性の良好なリチウム二次電池となる。

【0060】また、正極活物質に上記リチウム複合酸化物を用い、負極活物質に炭素材料を用いた本発明のリチウム二次電池は、安価でありかつサイクル特性の良好なことに加え、デンドライトの負極表面への析出が抑制された安全性に優れたリチウム二次電池となる。さらに本発明の二次電池において、負極活物質となる炭素材料に、黒鉛と黒鉛化の進んでいない炭素質材料との混合物を用いる、あるいは、黒鉛化度の低い黒鉛質材料を用いる態様とすることで、正極活物質であるリチウム複合酸化物の結晶構造の崩壊が抑制されて、よりサイクル特性の良好な二次電池となり、かつ、過充電時の安全性をも

確保することのできるリチウム二次電池となる。

フロントページの続き

F ターム(参考) 4G048 AA04 AC06 AD06
5H003 AA04 BA01 BA03 BB01 BC01
BC06 BD00 BD01 BD03
5H014 AA01 BB01 EE10 HH01 HH08
5H029 AJ05 AK03 AL06 AL07 AL08
AM03 AM04 AM05 AM07 CJ02
CJ28 DJ12 DJ16 DJ17 DJ18
HJ02 HJ13 HJ14

THIS PAGE BLANK (USPTO)